

Série 1 **FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON** N° 14

RECHERCHES
SUR LA
FIXATION DE L'IODE

Par les Amidons de blé, de riz et de pomme de terre

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Et soutenue publiquement le 25 juillet 1896

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN SUPÉRIEUR

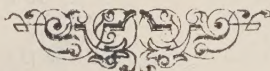
PAR

GASTON ROUVIER

né à Saint - Georges - d'Orques (Hérault), le 23 Janvier 1859

pharmacien de 1^{re} classe, licencié ès-sciences mathématiques
et ès-sciences physiques

Préparateur de physique et de chimie au lycée de Montpellier



MONTPELLIER

IMPRIMERIE DU JOURNAL LE « PETIT MÉRIDIONAL. »

—
1896

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LORTET..... Doyen
LEPINE..... Assesseur

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. DESGRANGES, PAULET, BOUCHACOURT, CHAUVEAU, BERNE

PROFESSEURS

Cliniques médicales.....	(MM. LÉPINE. BONDET.
Cliniques chirurgicales.....	(OLLIER. PONCET. FOCHIER
Clinique obstétricale et Accouchements.....	GAYET
Clinique ophtalmologique.....	GAILLÉTON.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques.....	PIERRÉ.
Clinique des maladies mentales.....	MONOYER.
Physique médicale.....	HUGOUNENQ.
Chimie médicale et pharmaceutique.....	CAZENEUVE.
Chimie organique et Toxicologie.....	FLORENCE.
Matière médicale et Botanique.....	LORTET.
Zoologie et Anatomie comparée.....	TESTUT.
Anatomie.....	RENAUT.
Anatomie Générale et Histologie.....	MORAT.
Physiologie.....	TEISSIER.
Pathologie interne.....	AUGAGNEUR.
Pathologie externe.....	MAYET.
Pathologie et Thérapeutique générales.....	TRIPPIER
Anatomie pathologique.....	POLLOSSON (Maurice).
Médecine opératoire.....	ARLOING
Médecine expérimentale et comparée.....	LACASSAGNE.
Médecine légale.....	BARD.
Hygiène.....	SOULIER.
Thérapeutique.....	CROLAS.
Pharmacie.....	

PROFESSEUR ADJOINT

Clinique des Maladies des Femmes..... LAROYENNE.

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

Clinique des maladies des enfants...	MM. WEILL,	agrégé.
Accouchements.....	POLLOSSON (Aug.)	—
Botanique.....	BEAUVISAGE,	—

AGRÉGÉS

MM.	MM.	MM.	MM.
BEAUVISAGE	ROCHET	BOYER	DOYON
CONDAMIN	ROLLET	CURTILLET	BARRAL
COURMONT	ROQUE	VALLAS	MCREAU
DEVIC	ROUX	SIRAUD	CAUSSE, chargé
GANGOLPHE	COLLET	DURAND	des fonctions
POLLOSSON (Aug.)			d'agrégé.

M. ÉTIÉVANT, Secrétaire

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

M. Cazeneuve, président; M. Crolas, assesseur; MM. Moreau et Causse, agrégés.

La Faculté de médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A MM. CAZENEUVE & OLLIER

Professeurs à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon

En témoignage de mon respectueux dévouement et de
ma profonde reconnaissance.

A M. VILLE

Professeur à la Faculté de Médecine de Montpellier

A M. GESCHNER DE CONINCK

Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Montpellier

Que je remercie sincèrement de l'obligeance avec la-
quelle ils ont mis à ma disposition les ressources de
leurs laboratoires.

A M. ROOS

Directeur de la Station œnologique de l'Hérault.

GASTON ROUVIER



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545913_0027

RECHERCHES

Sur la fixation de l'Iode par Les Amidons de Blé,
de Riz et de Pomme de terre (1)

AVANT-PROPOS

Depuis l'époque où Gauthier de Claubry (1814) signala pour la première fois la coloration bleue que prend l'amidon en présence de l'iode, ce phénomène a été l'objet d'un

(1) Tous les auteurs qui nous ont précédé dans cette étude emploient le même terme d'amidon pour désigner la substance sur laquelle ils opèrent et la substance obtenue en dissolution par l'action de l'eau distillée à 100. D'autre part on admet souvent, aujourd'hui, qu'il se forme dans ces circonstances une dextrine que l'on désigne sous le nom de cyanodextrine dû à sa propriété de se colorer en bleu par l'iode. Comme l'examen de cette question ne rentrait pas dans le cadre de nos recherches, nous avons cru devoir employer le même terme que nos devanciers sans rien préjuger d'ailleurs sur la nature de l'hydrate de carbone dont il s'agit.

grand nombre de recherches. Bien des points cependant restaient à éclaircir au moment où nous avons entrepris l'étude de la fixation de l'iode par l'amidon. Les divers auteurs qui s'en sont occupés ne précisent pas quel est l'amidon qu'ils employent. Ils admettent au moins implicitement que quelle que soit son origine, l'amidon doit se comporter de la même manière en présence de l'iode. Aucun d'eux sauf Bondonneau, n'indique les opérations préliminaires subies par l'amidon soit en vue de sa purification, soit en vue de sa dissolution dans l'eau. Tous les auteurs qui ont cherché à déterminer la proportion d'iode fixée par l'amidon, en présence d'un excès d'iode ont obtenu des résultats extrêmement éloignés les uns des autres. Enfin l'on n'est même pas d'accord sur la nature de la substance obtenue lorsque l'on met l'iode en présence de l'amidon ; et la plupart des auteurs refusent d'admettre qu'il se forme dans ces circonstances une combinaison définie.

Nous avons pensé qu'il ne serait pas inutile de reprendre l'étude de ce phénomène.

En admettant que l'on ne parvint pas à établir l'existence entre l'iode et l'amidon d'une ou plusieurs combinaisons définies, il n'était pas sans intérêt de rechercher si dans certaines des conditions à déterminer l'iode et l'amidon ne s'uniraient pas en rapport constant, et ensuite si ces rapports pourraient être représentés par des formules simples contenant toutes le groupement ($^6\text{H}^{19}\text{O}^4$) avec un même coefficient.]



D'ailleurs la substance qui résulte de l'action de l'iode sur l'amidon n'est pas dépourvue de tout intérêt au point de vue pharmaceutique. Elle est la base d'une préparation qui n'a pas été inscrite au Codex, mais que l'on trouve dans le formulaire des hôpitaux de Paris sous le nom de sirop d'iodure d'amidon.

Les questions dont nous nous sommes exclusivement occupés sont les suivantes :

1. Nature du composé ou plus exactement des composés qui se forment quand on traite l'eau amidonnée par l'iode en dissolution.

2. Vérification de l'assertion de Myllus d'après laquelle l'amidon ne pourrait fixer l'iode qu'à la condition de prendre pour 4 atomes d'iode une molécule d'acide iodhydrique ou d'un iodure.

3. Détermination des rapports suivant lesquels s'unissent l'iode et l'amidon en présence d'un excès d'amidon et en présence d'un grand excès d'iode.

4. Etude de l'influence exercée sur la quantité d'iode fixée par la quantité d'iode ajoutée et par le volume du mélange : l'iode étant en quantité insuffisante pour former le composé le plus iodé.

Dans cette étude, on n'a considéré que l'iode qui avant la fixation était à l'état d'iode libre et qui après la fixation continue à réagir sur l'hyposulfite de soude.

Nous exposerons d'abord les travaux de nos devanciers ainsi que ceux qui ont été faits postérieurement à nos re-

cherches. En second lieu nous indiquerons les applications pharmaceutiques de la substance étudiée. Enfin nous donnerons nos propres recherches, les résultats que nous avons obtenus et les conclusions auxquelles nous sommes arrivé.



PREMIÈRE PARTIE

I

NATURE DE LA SUBSTANCE OBTENUE PAR L'ACTION DE L'IODE EN DISSOLUTION SUR L'EAU AMIDONNÉE

Pour un certain nombre d'auteurs il se forme lorsque l'iode en dissolution réagit sur l'eau amidonnée une combinaison définie ; pour d'autres il se forme une laque ; pour d'autres enfin il se produirait un phénomène purement physique analogue à l'absorption exercée par le charbon sur certaines substances. Personne s'appuyant sur les phénomènes présentés par la solution bleue quand on la soumet à l'action de la chaleur considère : « l'iodure d'amidon comme une laque formée par l'iode et l'amidon en suspensions dans la liqueur improprement nommée solution d'amidon. » (*Bulletin de la Société chimique*, T. V. p. 454, 2^e série). D'après lui « l'iodure d'amidon

se décolore sous l'action de la chaleur parce qu'à la température à laquelle ce fait a lieu, l'amidon est devenu réellement soluble dans l'eau, pour se précipiter par le refroidissement et reproduire alors une nouvelle coloration. » Il est à peine nécessaire de faire remarquer que l'on peut obtenir des solutions bleues parfaitement limpides, et que rien n'autorise à admettre que l'amidon à 60° ou 65° se trouve dans un état différent de son état à la température ordinaire.

D'ailleurs les phénomènes présentés par la solution bleue sous l'action de la chaleur peuvent être interprétés d'une manière bien plus simple et plus probante.

Payen, compare la coloration bleue à un phénomène de teinture. L'action de l'iode sur l'amidon est définie par lui de la manière suivante : « C'est le résultat de l'attraction d'un groupe de particules amylacées sur une particule d'iode. Un équivalent d'iode suffit pour teindre dix équivalents d'amidon. » (C. R. T. 61. page 1021).

Un autre savant, M. Duclaux a combattu l'opinion que l'iode donnerait avec l'amidon une combinaison définie.

M. Duclaux fait remarquer que les caractères principaux des adhésions moléculaires se retrouvent dans l'étude de l'iodure d'amidon ; il en conclut que la formation du composé bleu aux dépens de ses constituants est physique au même titre que l'absorption exercée par le charbon sur certains sels en dissolution. D'après lui l'iode est dissout dans l'eau amidonnée, en prenant le mot dissout dans le sens le plus général. L'iode prend dans cette dissolution une couleur bleue comme il prend une couleur rouge en se dissolvant dans le chloroforme (C. R. 1872, T. 74, page 533 et Annales de physique et de chimie, 4e série,

t. 25 page 267). Il invoque à l'appui de cette thèse les faits suivants :

1. — L'iodure d'amidon n'a pas de composition constante.

2. — L'iode mis en contact avec une solution aqueuse d'amidon n'agit sur ce corps que lorsque l'eau ambiante en renferme une certaine quantité à l'état libre.

3. — Les quantités d'iode libre dont la présence est nécessaire dans l'eau avant que le bleu ne se produise augmentent toutes choses égales d'ailleurs, avec la température.

4. — Le moment où l'iode commence à réagir sur l'amidon peut être rapproché ou retardé par des causes quelquefois à peines apparentes, et auxquelles on ne peut attribuer aucun caractère chimique.

5. — Enfin l'état d'équilibre obtenu entre l'iode, l'amidon et l'eau varie sous l'influence du temps absolument comme cela a lieu dans le cas d'absorption signalé pour le charbon.

Bien qu'à un point de vue nous partagions l'avis du savant professeur, car pas plus que lui nous n'admettons que l'iode et l'amidon donnent naissance à des composés définis au sens rigoureux du mot, il nous paraît que les raisons invoqués par M. Duclaux ne sont pas absolument décisives,

D'une part il fant évidemment qu'une quantité déterminée de substance ait pris naissance pour que l'on obtienne une coloration perceptible. Le fait que l'on n'obtient pas de coloration dès que l'on met l'iode en présence de l'amidon ne suffit donc pas pour prouver qu'il n'y a pas immédiatement combinaison entre l'amidon et

Iode. Les différences observées au sujet des quantités d'iode nécessaires pour produire une même coloration dans des circonstances différentes conduisent, il est vrai, à admettre que la combinaison ne s'effectue jamais entre l'amidon et la quantité totale d'iode ajoutée. Mais il en est ainsi dans tous les phénomènes de dissociation.

L'objection la plus sérieuse faite par M. Duclaux est que les savants n'ont jamais pu se mettre d'accord sur la composition de la solution obtenue. Cette divergence subsistait quand nous avons entrepris cette étude ; et le plus récent de nos prédécesseurs, Mylius, constate que les nombres donnés par les divers auteurs qui se sont occupés de la composition de l'iodure d'amidon sont tous fort différents les uns les autres. (Berichte, Gesellschaft T. XX, page 694 et suivantes).

Lui-même d'ailleurs en trouvant une composition différente de celle de ses devanciers, ne faisait pas disparaître, pas plus qu'il n'expliquait cette divergence. En résumé on pouvait considérer la question comme n'ayant pas reçu de solution définitive.

II

COMPOSITION DE LA SUBSTANCE OBTENUE PAR L'ACTION DE L'IODE EN EXCÈS SUR L'AMIDON

Un des auteurs qui les premiers ont étudié le phénomène qui nous occupe, Guichard, a admis que l'iode ne

se combinait pas immédiatement avec l'amidon pour donner le composé bleu. Il pense qu'il se forme d'abord quand on ajoute de l'iode dissout à de l'eau amidonnée un composé incolore qu'il nomme iodure d'amidon blanc et qu'il considère comme une combinaison définie. Cette manière de voir lui a été suggérée par l'action de la chaleur sur la solution bleue. Il dit : « Si on décolore l'iodure d'amidon sous l'action d'une faible chaleur, et qu'on y ajoute de l'alcool, il perd la propriété de se colorer, et il se forme un précipité blanc qui est peut-être de l'iodure d'amidon incolore. » *Bulletin de la Société Chimique*, 1863, page 105 ». Plus tard il devient plus affirmatif. D'après lui : « L'iode existe dans l'amidon à deux états différents : d'abord à l'état d'iodure incolore probablement identique à celui qui se forme sous l'action de la chaleur, et à l'état d'iode libre dissous dans l'iodure précédent, et lui donnant sa couleur bleue ». *Bulletin de la Société chimique*, 1863. page 278.

A part Guichard, tous les chimistes qui se sont occupés de l'action de l'iode ont admis au moins implicitement que ces deux corps donnaient toujours le même composé se formant en présence d'un excès d'iode. Ils recherchaient la composition du corps obtenu sans se préoccuper des diverses circonstances qui peuvent influer sur la quantité d'iode fixée

Le premier auteur qui ait entrepris cette détermination est Lassaigne (*Journal de Chimie Médicale*, t. IX, page 705) Il traitait de l'eau amidonnée contenant un poids connu d'amidon par une dissolution alcoolique d'iode jusqu'à ce que il y eut excès ; il faisait évaporer à siccité sous le récipient d'une machine pneumatique au-

dessus d'une capsule contenant de l'acide sulfurique concentré. Il admettait que l'augmentation de poids donnait le poids de l'iode fixé. Il obtint ainsi une teneur de 40 0/0 d'iode. Cette expérience qui n'a pas une grande valeur, car il est difficile, même impossible de déterminer à quel moment l'iode ajouté se trouve en excès, n'a d'ailleurs été faite qu'une fois.

D'après Payen, comme nous l'avons déjà vu, 10 équivalents d'amidon prennent un équivalent d'iode (C. R. tome 61, page 1021).

D'après Bondonneau (C. R. tome 85, page 671) l'iode en excès formerait avec l'amidon un composé défini ayant pour formule $(C^6 H^{10} O^5)^5 I$ c'est-à dire contenant 14 0/0 d'iode.

Pour obtenir ce composé Bondonneau traite par une solution d'iode jusqu'à léger excès de ce réactif, une solution d'amidon soluble formée par l'action de la soude caustique sur la fécule délayée dans 15 à 20 fois son poids d'eau et rendu franchement acide. L'iodure d'amidon déposé et lavé à froid par de l'eau légèrement acidulée par de l'acide chlorhydrique est mis à dessécher sur des plaques de verre à la température ambiante. Bondonneau fait remarquer que l'on ne peut faire l'analyse de ce produit qu'à l'état humide, car par dessiccation il perd de l'iode à l'état d'acide iodhydrique. Les différents procédés d'analyse l'ont conduit tous au même résultat indiquant que 0,825 de fécule anhydre absorbent 0 gr. 130 d'iode pour former cette substance ; nombre qui lui donne pour formule $(C^{12} H^{15} O^{10})^5 I$. Par dessiccation à froid sur de l'acide sulfurique l'iodure d'amidon perd 1/2 pour 0/0 d'iode. Cette décomposition continue lentement, et

après un an l'iodure d'amidon ne contient plus que 10 à 10 1/2 pour 0/0 d'iode,

La fixation de l'iode par l'amidon a été aussi étudiée par Mylius qui conclut de ses expériences que l'iode ne peut fixer l'amidon qu'en présence de l'acide iodhydrique ou d'un iodure, et à la condition de prendre une molécule de l'un de ces derniers corps pour quatre atomes d'iode (Berichte Gesellschaft, t. XX, p. 694 et suivantes.)

Il a été conduit à examiner l'influence de l'acide iodhydrique et des iodures sur la formation de l'iodure d'amidon par l'étude de l'acide iodocholalique. Cette étude a montré qu'il existe des composés d'addition colorés en bleu, dont la formation implique en outre de l'iode actif, la présence de l'acide iodhydrique ou d'un iodure. Les faits sur lesquels s'appuie Mylius, pour établir que l'iode ne peut se fixer sur l'amidon qu'en présence de l'acide iodhydrique ou d'un iodure sont les suivantes :

1° Les dissolutions d'iode qui colorent l'amidon en bleu contiennent toutes de l'acide iodhydrique ou l'un de ses sels.

2° Par la présence des matières qui détruisent l'acide iodhydrique, la formation de l'iodure d'amidon est rendue impossible. C'est ce qui se produit en particulier avec le chlore.

3° La dissolution de nitrate d'argent décolore la dissolution d'iodure d'amidon.

Un excès d'iode donne au mélange une coloration jaune. Par un excès d'acide iodhydrique et d'iodure de potassium le liquide redevient bleu.

4° Une dissolution d'iode dans l'eau n'est pas capable de colorer en bleu une solution d'amidon, mais cela a lieu

immédiatement quand elle contient une trace d'acide iodhydrique ou d'iodure de potassium.

Mylius s'est ensuite proposé de rechercher le rapport existant entre les quantités d'iode et d'acide iodhydrique qui se combinent à l'amidon. Il opère dans ce but de la manière suivante : Il ajoute à de l'empois d'amidon une solution d'iode dans l'iodure de potassium, dont on connaît la teneur en iode libre et en iodure. Il verse dans le mélange une solution concentrée d'acide sulfurique. L'iodure d'amidon se précipite ; on décante une partie du liquide surnageant dans lequel on titre l'iode libre et l'iode à l'état d'iodure. En comparant avec les teneurs précédentes on connaît les poids d'iode et d'iodure qui ont été fixés par l'amidon.

Dans une expérience on a trouvé que l'amidon avait fixé 0 gr. 15733 d'iode libre et 0 gr. 03933 d'acide iodhydrique. Une autre expérience a donné 0 gr. 17408 d'iode et 0 gr. 0461 d'acide iodhydrique. La quantité d'iode qui a été absorbée à l'état d'acide iodhydrique est donc à la quantité d'iode qui a été absorbée à l'état libre, dans le premier cas, comme 1 est à 4; dans le second cas, comme 1 est à 3, 8. En répétant ces expériences un très grand nombre de fois on a trouvé des résultats analogues. Comme moyenne de toutes les expériences, Mylius a trouvé le rapport de 1 à 3, 95, il en a tiré la conclusion que le rapport exact est $1\frac{1}{4}$ et par suite que dans l'iodure d'amidon il y a pour 4 atomes d'iode une molécule d'acide iodhydrique ou d'un iodure.

L'opinion émise par Mylius à savoir que l'iode ne pouvait colorer l'amidon en bleu qu'en présence de l'acide

iodhydrique ou d'un iodure a été combattue par Storke (Chémical News 1887, page 212).

Ce savant remarque d'abord que si on triture dans un mortier de l'amidon avec de l'iode et de l'alcool absolu, il se produit une coloration brune qui par l'addition de l'eau passe au bleu. L'iodure d'amidon ne se forme pas si on fait passer des vapeurs d'iode à travers de l'amidon sec ; mais il se forme, si on prend de l'amidon humecté. Il conclut de ces expériences que c'est la présence de l'eau qui est nécessaire pour que la combinaison puisse s'effectuer entre l'iode et l'amidon. Passant en revue les faits sur lesquels s'appuie Mylius, il nie en premier lieu qu'une solution d'iode dans l'eau ne puisse donner la coloration bleue avec l'amidon ; mais il n'indique pas comment il s'est assuré que la dissolution d'iode dans l'eau était rigoureusement privée d'acide iodhydrique. Il explique la destruction de l'iodure d'amidon au moyen du chlore par la substitution du chlore à l'iode dans la combinaison. Relativement à l'action du nitrate d'argent dissout sur l'iodure d'amidon, Storke a répété l'expérience de Mylius, mais il est arrivé à un résultat opposé. Par l'addition d'une dissolution d'argent, la couleur bleue disparaissait avec formation d'iodure d'argent. En ajoutant un excès d'iode la couleur bleue était reformée. Mais ici encore Storke n'indique pas comment il s'est assuré que la dissolution d'iode employée est rigoureusement exempte d'acide iodhydrique. Cette circonstance enlève toute valeur à son expérience ; car il suffit de quantités extrêmement faibles d'iode, et par suite d'acide iodhydrique, en admettant l'assertion de Mylius, pour produire une coloration bleue très sensible. Les objections faites par Storke à l'assertion de Mylius

ne sont donc pas concluantes. D'autre part, les circonstances qui influent sur le développement de la coloration bleue sont si nombreuses et si diverses comme l'a montré M. Duclaux, que les faits invoqués par Mylius ne constituent pas une preuve irrécusable. Mylius s'appuie sur ce que toutes les réactions qui font disparaître l'acide iodhydrique ou les iodures font aussi disparaître la coloration bleue. Mais l'iodure d'amidon est un composé certainement moins stable que l'acide iodhydrique et les iodures; et il n'y a rien d'étonnant à ce qu'il soit détruit dans les circonstances où l'acide iodhydrique et les iodures le sont eux-mêmes. Il était donc nécessaire pour résoudre la question de la soumettre à une étude plus précise que ne l'avait fait Storke.

Après avoir établi que, dans les conditions où il se plaçait, l'amidon fixe pour 4 atomes d'iode une molécule d'acide iodhydrique ou d'un iodure, Mylius s'est proposé de rechercher la composition centésimale du composé obtenu. Il opérait pour cela de la manière suivante: Il traitait de l'eau amidonnée par une solution d'iode dans l'iodure de potassium de manière à ce que l'iode fut en excès; puis précipitait le composé formé par une solution concentrée d'acide sulfurique. Il lavait à l'eau pour enlever les impuretés. L'analyse de la substance desséchée dans le vide lui a donné une teneur en iode de 18,47 pour 0/0. Mylius s'est préoccupé de l'objection que l'on aurait pu tirer de ce que par la dessiccation le composé perd une partie de son iode; et il a plus tard analysé l'iodure d'amidon à l'état humide. Une certaine quantité de matière humide est traitée par de l'acide sulfurique. Il se produit une solution incolore qui dans l'espace d'une

heure se trouble de plus en plus tandis que de lourds flocons tombent au fond. Au commencement, la solution se sépare lentement de l'excès d'amidon. L'amidon par l'action de l'alcool absolu tombe et est desséché à 120° dans un filtre convenable. Le liquide filtré contient l'acide iodhydrique. Celui-ci après l'ébullition de la solution avec une lessive de soude exempte de chlore est dosé soit par la méthode pondérale, soit par la méthode volumétrique de Wohardt. Mylius a ainsi obtenu par une première expérience 19,65 0/0 d'iode total et par une seconde 19,69 0/0. Il est à remarquer que ce résultat est sensiblement celui que l'on a obtenu avec le composé desséché.

Mylius fait d'ailleurs remarquer qu'il ne faudrait pas s'attendre à trouver dans tous les cas l'accord que l'on a rencontré dans les expériences précédentes. Fréquemment la teneur en iode est tombée plus bas et doit être comprise entre 17 et 19 0/0. D'après Mylius la cause de cette incertitude ne doit pas être recherchée dans la possibilité qu'aurait l'iodure d'amidon de se décomposer, car ce corps n'est pas attaqué à la température ordinaire par les acides étendus.

Il pense que cette incertitude provient de ce qu'il est très difficile d'obtenir par la filtration une dissolution claire d'amidon. La décomposition de l'amidon par l'influence de l'eau agissant pendant longtemps peut aussi contribuer à cette variation. Des corps peuvent être mélangés à l'amidon qui se combinent à l'iode dans des proportions différentes. Mylius conclut de ces analyses qui lui ont donné en moyenne 18 0/0 d'iode que l'iodure d'amidon en contient plus de 17 0/0.

Pour interpréter ce résultat, Mylius compare les teneurs

centésimales que donneraient en iode total les quatre composés.



Pour le premier composé la teneur centésimale est 13, 81, pour le second 16, 38, pour le troisième 19, 67. Mylius fait remarquer que la composition qu'il a obtenue est à égale distance entre les nombres qui correspondent à la formule :



et



Il en conclut que très vraisemblablement la formule qui convient au composé est: $(C^{24}H^{40}O^{20}I)^4IH$.

Il remarque que cette formule est précisément celle que Tollens et Pfeiffer ont déduite d'une analyse très méticuleuse de la combinaison sodique de l'amidon.

En résumé les recherches de Mylius n'ont pas fait disparaître l'incertitude relative à la composition de l'iodure d'amidon. Non seulement il admet un nombre qui ne concorde avec aucun de ceux obtenus précédemment; mais il reconnaît que les nombres qu'il a lui-même obtenus ont été notablement différents les uns des autres. En outre il admet pour l'iodure d'amidon une formule qui exige une teneur centésimale de 19, 67 d'iodure, alors que la moyenne des ses expériences lui a donné 18 0/0

Un autre savant Seyfer s'étant proposé de vérifier l'exactitude de la formule de la molécule d'amidon donnée par Pfeiffer et Tollens $C^{24}H^{40}O^{20}$ a été conduit par ses analyses à la formule $(C^{24}H^{40}O^{20})^4 I^7$ pour l'iodure d'amidon. (Zeitschrift für angew chem 1888 15-19).

Cet auteur ajoute que les recherches entreprises à ce

sujet l'ont aidé à trouver le procédé suivant pour déterminer dans un temps relativement court la proportion d'un amidon en amidon pur. Voici quel est ce procédé que nous allons exposer parce que c'est sans doute celui qui lui a servi à déterminer la composition de l'iodure d'amidon. Un gramme de fécule est mélangé avec 100 gr. ou 80 gr. d'eau chaude et délayé complètement dans un bain d'eau bouillante. On jette dans un vase gradué de la contenance de 500 c. c., on ajoute 50 c. c. d'une solution iodée faite avec d'iodure de potassium employé en aussi petite quantité que possible et contenant par litre de 12 à 13 gr. d'iode, ensuite 20 gr. d'acide chlorhydrique concentré, on remplit jusqu'à la marque et on agite fortement. Lorsque le précipité s'est suffisamment déposé pour que l'on puisse prendre à 2 reprises 100 c. c. ou 50 c. c. de la liqueur d'iode surnageante, on titre avec l'hypo-sulfite de soude le volume enlevé. De la formule admise par l'auteur il résulte que la substance pure de la fécule s'est combinée avec 22,845 pour 100 d'iode, on multiplie le poids d'iode resté dans le précipité par 4,37 et on a ainsi la proportion de fécule pure.

Nous n'avons pas eu à nous préoccuper de vérifier cette assertion de Seyfert. L'amidon traité par cet auteur n'est pas dissout dans l'eau, or c'est seulement l'amidon dissout dans l'eau que nous nous sommes proposés d'étudier.

Enfin nous devons mentionner un procédé donné par Gérard pour doser l'amidon au moyen de l'iode bien que cet auteur n'ait rien conclu de ses recherches relativement à la composition de l'iodure d'amidon. Après avoir fait subir à l'amidon étudié une préparation qu'il est inutile de

donner ici, il le traite par une solution titrée d'iode renfermant 3 gr. 05 d'iode et 4 gr. d'iodure de potassium par litre, jusqu'à ce qu'une goutte d'essai laisse une tâche bleue sur le papier amidonné. Il admet que 10 cc. de cette liqueur d'iode correspondent à 0 gr. 25 de fécule, ce qui donnerait 10, 6 pour 0/0 pour la teneur en iode du composé obtenu.

Tels étaient les travaux dont la fixation de l'iode par l'amidon avait été l'objet au point de vue quantitatif quand nous avons entrepris cette étude. Comme on le voit la plus grande incertitude régnait sur cette question et c'est là le meilleur argument et le plus souvent invoqué par les savants qui n'admettent pas que l'iode et l'amidon donnent un composé défini, et assimilent le phénomène à une simple dissolution. Cette opinion est partagée comme le fait remarquer Mylius par des auteurs éminents tels que Kolbe, Roscoe, Vorchlammer, Duclaux.

Postérieurement aux recherches dont nous donnons les résultats dans notre travail, résultats dont les plus importants avaient fait l'objet de plusieurs communications insérées aux Comptes rendus de l'Académie des Sciences, la même question a été reprise par divers auteurs.

Menneke (Berichte 27 Ref. p. 205) a combattu l'assertion de Mylius relative à la fixation simultanée par l'amidon de l'iode et de l'acide iodhydrique ou d'un iodure.

Lönnés (Berichte 46 Ref. p. 37) défend au contraire cette manière de voir, les faits qu'il invoque tendent simplement à établir que si l'on traite l'amidon par l'iode en présence de l'acide iodhydrique ou d'un iodure, il y a fixation de l'un de ces derniers corps. Comme on le verra plus loin, cette question n'est pas celle que nous avons

examinée. Küster dans un long travail (Ann. de chimie; 283 366-379) a étudié comme nous l'avions déjà fait nous-même, la fixation par l'amidon de l'iode actif; ce qu'il nomme l'iode titrable (titribrar). Quand il est placé dans des conditions analogues aux nôtres, il a obtenu des résultats qui confirment d'une manière remarquable ceux que nous avons déjà énoncés. Il a traité 1 gr. d'amidon par des quantités d'iode variant entre 0 gr. 32 et 0 gr. 65, le volume du mélange variant de 1/4 de litre à 4 litres. Il a constaté que les teneurs centésimales en iode fixé étaient comprises entre 11,5 et 19,3. Or nous avions déjà trouvé qu'en présence d'un très faible excès d'iode la teneur en iode fixé était de 11,8 et dans d'autres séries d'expériences non publiées nous avons obtenu des résultats analogues. Pour la teneur maximum nous avons trouvé comme moyenne d'un très grand nombre d'expériences 19,6. (1). C. R. t. 117, p. 461.

Bien plus, Kuster ayant constaté que pour des dissolutions étendues le rapport entre la quantité d'iode fixée par 1 gr. d'amidon et la racine cinquième de la concentration du liquide surnageant est constant; le même fait s'est trouvé vérifié d'une manière très exacte par les résultats que nous avons déjà publiés. Il n'est peut-être pas inutile de faire remarquer qu'un pareil accord n'avait

(1) Kuster nous attribue l'opinion que l'amidon ne peut donner avec l'iode un composé ayant une teneur centésimale en iode supérieure à 16,9. C'est là sans doute une faute d'impression. Nous avons établi qu'en présence d'un grand excès d'iode la teneur centésimale en iode fixé est de 19,6. (C. R. t. 317, p. 361).

jamais été observé entre deux auteurs s'étant occupés de la fixation de l'iode par l'amidon.

Cet accord nous paraît établir la valeur de la méthode que nous avons le premier employée pour étudier le phénomène dont il s'agit. Ajoutons que d'après Küster le phénomène de la fixation de l'iode par l'amidon serait une simple dissolution ou plus exactement le partage d'un corps dissous entre deux dissolvants, l'amidon d'une part et la solution d'iodure de potassium de l'autre. Nous examinerons dans nos conclusions générales cette manière de voir.

Nous devons enfin mentionner une note de M. Duclaux parue dans les annales de l'Institut Pasteur t. 8. p. 863. Dans ce travail le savant professeur s'attache surtout à montrer que la distinction faite par Nægeli entre l'amylose et la granulose n'est pas aussi importante qu'on l'avait admis jusqu'ici. Il résulte des faits qu'invoque M. Duclaux que chacune de ces deux substances peut assez facilement se transformer en donnant naissance à l'autre ; et il en conclut que ces deux substances ne diffèrent l'une de l'autre que par leur état d'agréation moléculaire. Cette manière de voir peut s'accorder parfaitement avec la façon dont nous envisageons la fixation de l'iode par l'amidon. Ce phénomène étant d'après nous le résultat d'une addition moléculaire on conçoit que les produits obtenus puissent différer avec l'état d'agréation du corps sur lequel l'iode réagit. Le fait que dans nos recherches nous avons toujours opéré sur le même hydrate de carbone est établi par la constance des résultats que nous avons obtenus, soit en présence d'un excès d'amidon, soit en présence d'un très grand excès d'iode.

DEUXIÈME PARTIE

DE L'EMPLOI PHARMACEUTIQUE DE L'IODURE D'AMIDON

Buchanan est le premier qui ait introduit dans la thérapeutique les préparations contenant de l'iode fixé par l'amidon. Plus tard Quesneville préconisa dans son journal un sirop d'iodure d'amidon dont il n'indiquait pas d'ailleurs la préparation. Magne-Lahens, dans un mémoire lu à la Société de Médecine de Toulouse le 15 janvier 1851 et inséré dans le journal de pharmacie et de chimie T XVI p. 243, donne le procédé auquel il est arrivé après de nombreux tâtonnements pour préparer un sirop d'iodure contenant comme le sirop de Quesneville 2 gr. 5 d'iode par kilog.

Au lieu d'employer de l'amidon ordinaire, il prend de l'amidon convenablement grillé, et il observe que cette opération doit être conduite avec précaution car si le grillage a été poussé trop loin l'amidon soluble obtenu se co-

lore par l'iode en rouge violacé et non en bleu. Pour obtenir son sirop il prend :

Amidon convenablement grillé	1 p
Eau à 50°	10 p

Il filtre ensuite, puis il pèse.

Solution ci-dessus	167 gr.
Iode	1 gr. 25
Sucre concassé	332 gr.

Il broie rapidement l'iode avec un peu de sucre, puis il ajoute une petite quantité de liquide pour former une pâte qu'il broie à son tour ; il ajoute enfin alternativement le sucre et le liquide en continuant à broyer.

Le sirop est préparé dès que la dissolution du sucre est opérée. Ainsi obtenu, le sirop est très transparent et d'une belle teinte, surtout quelques heures après sa préparation, alors que l'air incorporé pendant le broiement s'est dégagé et que la solution du sucre est devenue complète.

Magne-Lahens s'est ensuite occupé d'obtenir la poudre d'iodure d'amidon soluble que Quesneville préparait aussi en vue de la confection de son sirop. Il y est arrivé de la manière suivante. Il prend :

Amidon grillé	9 p
Iode	1 p

il réduit l'iode en poudre fine en ajoutant d'abord une petite quantité de l'amidon, dont le surplus est ensuite mêlé à l'iode par un broyage vigoureux et rapide. Le mélange intimément opéré est introduit dans un petit matras qu'il bouche et qu'il plonge dans un bain-marie d'eau bouillante. Au bout d'un temps plus ou moins long, un quart d'heure, demi-heure, une heure, selon la quantité

du mélange, celui-ci qui était d'une couleur grise au moment où il a été introduit dans le matras devient d'un bleu si intense qu'il paraît noir. Les petites quantités d'iode qui se dégagent sont d'abord absorbées par la poudre, qu'on a soin d'agiter de temps en temps. Le produit obtenu doit être lavé à l'alcool, qui lui enlève les traces d'iode qui pourraient ne pas être entièrement combinées à l'amidon. Il est indispensable pour réussir dans cette préparation de laisser exposé à l'air pendant quelque temps l'amidon torréfié, pour qu'il reprenne l'état hygrométrique qu'il avait avant la torréfaction. La poudre d'iodure d'amidon une fois obtenue, on prépare le sirop de la manière suivante :

On prend :

Iodure d'amidon soluble	25 gr.
Eau	325 gr.
Sucre	650 gr.

On introduit l'iodure et l'eau dans un matras que l'on plonge dans un bain-marie d'eau bouillante, et quand la solution d'iodure est complète on ajoute le sucre grossièrement concassé ; on bouche le matras, et on agite de temps en temps jusqu'à la solution du sucre. On renferme enfin le sirop encore chaud, dans un flacon qu'on bouche avec soin.

Magne-Lahens conseille de ne pas trop élever la température et de ne pas la maintenir trop longtemps élevée dans la confection du sirop. En effet, plus la température s'élève, et plus longtemps elle est maintenue élevée, plus l'iode a des tendances à se transformer en acide iodhydrique. Sous la même influence le sucre de canne se transforme rapidement en glucose.

Magne-Lahens fait remarquer que le sirop Quesneville ne contient que du sucre modifié.

Quesneville en préconisant son sirop le rapprochait au point de vue thérapeutique de l'huile de foie de morue à cause de la petite quantité d'iode contenue dans cette substance. Comme le fait remarquer Magne-Lahens ce rapprochement est tout-à-fait arbitraire, l'huile de foie de morue contenant une quantité d'iode extrêmement faible et cet iode se trouvant sous un état très différent de celui sous lequel il se trouve dans le sirop d'iodure d'amidon. L'emploi du sirop d'iodure d'amidon n'est pas prescrit par le Codex de 1884. Mais le traité de Soubeyran et Regnault signale ce médicament T. II p 562.

D'après ces auteurs c'est Buchanan qui a eu le premier l'idée d'appliquer à la thérapeutique les produits résultant de la condensation de l'iode par l'amidon. Le traité de Soubeyran et Regnault indique pour la préparation de l'iodure d'amidon insoluble le procédé suivant :

Amidon de froment	1
Iode	24

On dissout l'iode dans la plus petite quantité possible d'alcool à 95°. On verse cette solution sur l'amidon, et on mélange par une trituration prolongée. Le produit est soumis à une dessiccation lente dont la température ne doit pas dépasser 40°.

IODURE D'AMIDON SOLUBLE

Pour préparer l'iodure d'amidon soluble, on prend :

Amidon nitrique	9
Eau	2

On humecte l'amidon nitrique avec l'eau, on ajoute

l'iode par petites parties, et on broie au fur et à mesure le mélange dans un mortier en porcelaine.

On introduit la matière dans un mortier que l'on tient plongé dans l'eau bouillante jusqu'à ce que l'iode soit devenu entièrement soluble dans l'amidon ce qui exige une digestion prolongée. On peut se servir d'amidon ordinaire, mais alors la transformation en iodure soluble est extrêmement lente.

On peut obtenir l'iodure d'amidon soluble plus facilement par la méthode décrite par M. Robert, chef du laboratoire de la pharmacie centrale.

On dissout l'iode dans l'alcool à 90° et on broie cette solution avec l'amidon nitrique. Puis on fait sécher au bain-marie. La poudre résultant de l'évaporation est triturée à froid avec une quantité d'eau suffisante pour faire une pâte qui est chauffée à la température du bain-marie, jusqu'à ce qu'elle devienne entièrement soluble dans l'eau. (Pharmacie centrale des hôpitaux).

On désigne sous le nom d'amidon nitrique le produit modifié résultant du mélange à la température ordinaire de 1000 gr. d'amidon de blé avec 300 gr. d'eau distillée et 2 gr. d'acide azotique officinal. On étend cette pâte en couche mince sur des assiettes, et on la sèche dans un courant d'air sec et froid.

Le sirop d'iodure d'amidon soluble doit être préparé d'après le formulaire des hôpitaux de la manière suivante.

On prend

Iodure d'amidon	10 gr.
Eau distillée	360 gr
Sucre blanc	660 gr.

Dissolvez l'iodure d'amidon dans l'eau distillée et

filtrez. Dissolvez ensuite dans la liqueur à une très douce chaleur le sucre grossièrement pulvérisé.

20 gr. de ce sirop contiennent environ 0 gr. 02 d'iode.



TROISIÈME PARTIE

Recherches relatives à l'Amidon de blé

I

PURIFICATION DE L'AMIDON

On traite l'amidon du commerce pulvérisé à plusieurs reprises par de l'eau contenant 1 0/0 d'acide chlorhydrique. L'amidon étant placé dans un verre à pied on lave par décantation jusqu'à ce que l'eau surnageante ne soit plus acide. On traite ensuite l'amidon à plusieurs reprises par de l'eau contenant par 100 CC., ICC. d'une solution saturée d'ammoniaque, et on lave jusqu'à ce que le liquide surnageant ne bleuisse plus le papier rouge de tournesol.

On lave alors à l'alcool, puis à l'éther. On abandonne l'amidon à l'air libre dans une capsule large et peu pro-

fondé, de façon à ce que l'éther qui est resté après décan-
tation puisse s'évaporer.

Quand ce résultat est obtenu on achève la dessiccation
en portant l'amidon à 100° et on le conserve dans des fla-
cons bouchés à l'émeri.

II

PRÉPARATION DE L'EAU AMIDONNÉE

Dans toutes les expériences, pour obtenir l'eau ami-
donnée on délayait de 1 à 4 gr. d'amidon dans une quan-
tité d'eau variant de 500 cc. à 1 litre 1/2. On maintenait
au bain-marie pendant 2 à 3 heures. On versait alors le
liquide dans un grand verre à pied où on le laissait repo-
ser pendant environ 12 heures. Au bout de ce temps il se
forme au fond du verre un dépôt d'amidon et le liquide
surnageant est légèrement trouble. On décante et on filtre
sur un double filtre. Si, comme il arrive quelquefois, le
liquide passe très trouble, on le rejette sur le filtre. L'eau
amidonnée ainsi obtenue n'est jamais tout-à-fait limpide
mais légèrement trouble, ce qui d'ailleurs ne nous a pas
paru influer sur les phénomènes observés.

Comme nous l'avons dit plus haut (p. 1) on admet sou-
vent aujourd'hui que c'est une dextrine (la cyanodextrine)
qui prend naissance dans ces conditions. D'autre part pour
certains auteurs, la formation des dextrines en présence de
la diastase ou des acides est toujours accompagnée de
glucose ou de maltose. On peut se demander s'il n'en est
pas de même dans la formation de la dextrine qui se pro-
duirait par l'action de l'eau seule à 100°. Nous ferons
remarquer que ces substances ne fixant pas l'iode ne

pouvaient nuire à l'exactitude de nos résultats lorsque nous avons étudié la fixation de l'iode en présence d'un excès d'hydrate de carbone. En effet les lavages nécessaires pour enlever l'excès de cyanodextrine auraient en même temps enlevé le glucose qui pourrait s'y trouver mélangé en très petite quantité. Quant à la fixation en présence d'un grand excès d'iode, la présence du glucose aurait influé sur nos résultats, étant donné la méthode suivie pour déterminer la composition du corps obtenu (p.). La concordance des expériences très nombreuses que nous avons faites à ce sujet montre qu'en admettant la formation d'une certaine quantité de glucose, cette quantité a été trop faible pour influencer sur les résultats obtenus.

Cependant nous avons cru utile d'examiner directement, si dans les conditions où nous obtenions l'eau amidonnée, il se formait du glucose en quantité appréciable. Pour cela nous avons opéré de la manière suivante :

Nous avons fait évaporer de l'eau amidonnée au bain-marie jusqu'au $\frac{1}{20}$ environ. Au liquide refroidi et dans lequel une partie de l'amidon dissout s'est déjà précipité, nous avons ajouté de l'alcool à 95°. L'amidon dissout s'est déposé. Nous avons décanté l'alcool, lavé à l'alcool à plusieurs reprises, et fait évaporer tous ces liquides dans une capsule tarée. S'il s'était formé du glucose, celui-ci se serait dissout dans l'alcool. Or, le poids de la capsule tarée n'a augmenté que d'une quantité insignifiante par rapport au poids de l'amidon déposé. Dans une de nos expériences, le poids de l'amidon déposé étant de 0 gr. 355, l'augmentation de poids de la capsule a été de 0 gr. 004.

III

PRÉPARATION ET TITRAGE DES DISSOLUTIONS D'IODE

Les dissolutions d'iode ont été faites avec de l'iode bis sublimé dissous dans l'eau au moyen de l'iodure de potassium. Pour tirer la dissolution d'hyposulfite de soude, nous nous servions d'iode que nous avons sublimé nous-même, et recueilli sur un verre de montre préalablement taré en même temps qu'un autre verre destiné à le recouvrir. L'augmentation de poids donnait le poids de l'iode sublimé.

IV

RECHERCHES SUR LA NATURE DE LA SUBSTANCE OBTENUE PAR L'ACTION DE L'IODE SUR L'AMIDON DISSOUS

Comme on l'a vu plus haut, les auteurs ne sont pas d'accord sur la question de savoir si l'iode forme avec l'amidon une simple dissolution ou une combinaison définie.

Nous nous sommes inspiré pour étudier cette question des recherches si intéressantes de MM. Berthelot et Jungfleisch au sujet du partage d'un corps déterminé entre deux dissolvants non miscibles. (C. R. t. 69, p. 388 et p. 404). Ces savants s'appuyant sur les résultats que leur a données l'étude du coefficient de partage, ont indiqué une méthode permettant de reconnaître si un corps dissout

dans un liquide et susceptible d'être partagé par un autre dissolvant est un principe défini, ou un mélange. Ils disent : « Si la liqueur est convenablement étendue, les valeurs successives du coefficient de partage seront constantes, ou sensiblement dans le cas d'un principe défini ». (Cr. t. 69. p. 405). Le fait signalé par MM. Berthelot et Jungfleisch nous a paru pouvoir être utilisé. Si, en effet, le corps partagé, l'iode est simplement dissout dans les deux dissolvants, le coefficient de partage, avec des liqueurs suffisamment étendues, devra être sensiblement constant ; tandis qu'il devra varier avec la concentration, si pour l'un des liquides, on n'a pas affaire à un simple dissolution.

Partant de cette idée, nous nous sommes proposé d'étudier le partage de l'iode :

- 1^o Entre le chloroforme et l'eau.
- 2^o Entre le chloroforme et diverses solutions d'iodure de potassium.
- 3^o Entre le chloroforme et l'eau amidonnée.

Il est clair que si dans les trois cas le phénomène s'était accompli de la même manière, il n'y avait plus de doute possible, et l'iode devait être considéré comme simplement dissout.

Voici comment nous avons opéré. Nous faisons dissoudre 2 gram. d'iode dans du chloroforme pur et nous amenons à 120 c c. le volume de la dissolution.

Dans un flacon de 250 c c. pouvant être bouché à l'émeri, nous introduisons 150 c c. d'eau et 20 c c. de la solution d'iode dans le chloroforme ou d'une dissolution plus étendue. Le flacon étant placé dans une cuve contenant de l'eau dont la température est donnée par un ther-

momètre, on agite fortement le flacon à plusieurs reprises. On laisse reposer, on décante le liquide surnageant dans un verre à pied. On décante de nouveau ce liquide qui a entraîné un peu de chloroforme dans une burette de Mohr, et on recueille jusqu'au trait de jauge, dans un ballon jaugé à 100 c. c. On verse ce liquide dans un verre à essai, on ajoute quelques centimètres cubes d'une eau amidonnée récemment préparée, un volume déterminé d'une solution titrée d'hyposulfite de soude de manière à ce que l'hyposulfite soit en excès et enfin une dissolution titrée d'iode jusqu'à ce que l'on ait ramené la teinte bleue. Il est clair que le nombre de centimètres cubes de cette solution qu'il aura fallu employer pour arriver à ce résultat permettra de calculer la quantité d'iode retenue dans le liquide iodé surnageant le chloroforme. Nous allons donner le résultat de quelques-unes de nos expériences.

Expérience 1

On a traité la dissolution d'iode dans le chloroforme par l'eau distillée.

L'expérience a été faite à une température comprise entre 24° et 25°.

Les quantités d'iode contenues dans 100 c. c. de la liqueur surnageante ont été :

14 mg. 5 avec la première solution.

10 mg. 7 avec la première solution étendue à $\frac{3}{4}$.

7 mg. avec la première solution étendue à $\frac{1}{2}$.

3 mg. 5 avec la première solution étendue à $\frac{1}{4}$.

En multipliant les 3 derniers nombres par les rapports correspondants on obtient : 14, 26 ; 14, 14.

Expérience 2

On a traité la solution d'iode dans le chloroforme par une solution d'iodure de potassium.

L'expérience a été faite à une température comprise entre 20° et 21°.

La solution d'iodure de potassium employée contenait 50 gr. par litre. On décantait dans chaque expérience 10 c c. de la liqueur surnageante.

Les quantités d'iode contenues dans ces 10 c c. ont été :

21 mg. 2 avec la première solution.

10 mg. 7 avec la première solution étendue à 1/2.

5 mg. 3 avec la première solution étendue à 1/4.

En multipliant les deux derniers nombres par les rapports correspondants on obtient : 21 mg. 4 et 21 mg. 2.

Expérience 3

Avec de l'eau amidonnée à une température comprise entre 21° et 22°, les quantités d'iode contenues dans 100 c c. du liquide surnageant ont été :

24 mg. 8 avec la première solution.

17 mg. 3 avec la première solution étendue à 1/2.

11 mg. avec la première solution étendue à 1/3.

7 mg. 4 avec la première solution étendue à 1/4.

En multipliant les 3 derniers nombres par les rapports correspondants on trouve 34,6 ; 23 ; 30,8.

On voit que la marche du phénomène avec l'eau amidonnée est bien différente de ce qu'elle était avec l'eau et avec une solution d'iodure de potassium dans l'eau.

Avec l'eau et les solutions d'iodure de potassium dans l'eau, la quantité d'iode enlevée est sensiblement proportionnelle à la quantité d'iode dissoute dans le chloroforme, c'est-à-dire que dans les deux premiers cas le coefficient de partage est sensiblement constant.

Avec l'eau amidonnée la quantité d'iode enlevée va en croissant en même temps que la concentration de la dissolution traitée, mais sans qu'il y ait jamais proportionnalité

Bien entendu, nous ne prétendons pas que ces expériences qui auraient été concluantes dans le cas où l'eau amidonnée se serait comportée comme l'eau, et les solutions d'iodure de potassium suffisent pour faire admettre l'existence d'un composé défini.

Nous avons cependant cru devoir les exposer pour indiquer exactement la marche que nous avons suivie dans nos recherches, et parce qu'elles montrent que l'eau amidonnée ne se comporte pas en présence de l'iode comme un simple dissolvant.

V

VÉRIFICATION DE L'ASSERTION DE MYLIUS, D'APRÈS LAQUELLE L'AMIDON NE POURRAIT FIXER L'IODE QU'A LA CONDITION DE PRENDRE POUR 4 ATOMES D'IODE UNE MOLÉCULE D'ACIDE IODHYDRIQUE OU D'UN IODURE.

Il nous a paru que le seul moyen de résoudre rigoureusement cette question était de la traiter quantitativement,

c'est-à-dire de se placer dans des conditions telles que l'on connut exactement la quantité d'acide iodhydrique contenu dans la solution et de rechercher si l'iode fixé correspondait seulement au quadruple de cette quantité.

Nous avons opéré dans ce but de la manière suivante :

Nous faisons dissoudre un poids exactement connu d'iode aussi rapidement que possible dans de l'alcool. Au moyen d'une dissolution d'hyposulfite de soude préalablement titrée nous déterminons la quantité d'iode libre qui se trouve dans cette solution et nous en déduisons la quantité d'iode qui a pu passer à l'état d'acide iodhydrique.

Cette quantité n'a jamais dépassé 3 à 4 pour 0/0 du poids de l'iode dissout.

Nous versons dans de l'eau amidonnée un volume déterminé de la solution alcoolique d'iode, en quantité telle que il n'y ait pas d'iode en excès. Nous précipitons par une dissolution concentrée de chlorure de sodium, nous versons une partie du mélange sur un double filtre. A une partie du liquide filtré nous ajoutons de l'eau amidonnée et quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium de manière à nous placer dans les conditions indiquées par Mylius pour obtenir la coloration bleue et nous constatons que le liquide reste incolore. Il faut bien admettre que tout l'iode s'est fixé sur l'amidon, bien que la quantité d'acide iodhydrique qui se trouve dans la liqueur soit de beaucoup inférieure à celle qui serait nécessaire d'après Mylius. Nous avons constaté d'ailleurs au moyen de l'acide nitrique et de l'eau amidonnée ajoutée à la solution de chlorure de sodium, que celle-ci ne contenait pas d'iodure et nous nous étions assurés que cette réaction décèle une quantité d'iodure bien infé-

rien à celle qui serait indispensable d'après Mylius pour fixer la quantité d'iode retenue par l'amidon.

On pourrait à la rigueur faire une objection à l'expérience que nous venons de décrire. On sait que si on étend d'eau une solution d'iode dans l'alcool il peut arriver qu'une partie de l'iode se précipite, et l'on doit se demander si ce phénomène ne se produit pas quand nous traitons l'eau amidonnée par la solution alcoolique d'iode.

Nous avons fait une seconde série d'expériences qui nous paraît ne laisser place à aucune incertitude.

Comme précédemment, nous faisons dissoudre un poids connu d'iode dans de l'alcool, et nous déterminons le poids d'iode qui a disparu en tant qu'iode libre. Soit p ce poids pour un centimètre cube. Si l'assertion de Mylius est exacte, quand nous ajouterons à de l'eau amidonnée n centimètres cubes de la solution alcoolique la quantité d'iode colorant l'amidon en bleu devra être égale à $4np$ seulement. D'autre part, on a une dissolution titrée d'iode dans l'iodure de potassium. On peut calculer le volume v de cette solution qui contient $4np$ d'iode libre. Supposons maintenant qu'à des volumes égaux de la même eau amidonnée prise en quantité suffisante pour que l'iode ne soit pas en excès on ajoute n centimètres cubes de la solution alcoolique et v centimètres cubes de la solution d'iode dans l'iodure. Si on étend les deux mélanges ainsi obtenus au même volume on devrait avoir la même coloration. Or, nous avons constaté que la coloration obtenue avec la solution alcoolique est toujours bien plus forte que celle obtenue avec la dissolution d'iode dans l'iodure de potassium. Il en résulte que la quantité

d'iode qui a coloré l'amidon en bleu est supérieure à celle qui seule aurait dû le colorer, si l'assertion de Mylius était exacte.

Voici à titre d'exemple les nombres relatifs à l'une de nos expériences. On a pesé exactement 0 gr. 2 d'iode qu'on a fait dissoudre dans de l'alcool. On a ajouté de l'alcool et de l'eau de manière à obtenir un volume exact de 100 centimètres cubes. On a constaté que cette solution contenait une quantité d'iode libre égale à 0 gr. 1936. Il s'est donc formé une quantité d'acide iodhydrique correspondant à 0 gr. 0064 d'iode en admettant que tout l'iode disparu se soit transformé en acide iodhydrique. A 300 centimètres cubes d'eau amidonnée on a ajouté 100 centimètres cubes d'une solution concentrée de chlorure de sodium et 6 centimètres cubes de la solution d'iode. On a constaté que le liquide filtré, additionné d'une dissolution d'iodure de potassium ne bleussait pas par l'amidon.

On a ensuite ajouté à 50 centimètres cubes de la même eau amidonnée d'une part 1 centimètre de la solution alcoolique, d'autre part 2 centimètres cubes d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium contenant 0 gr. 0002 d'iode par centimètre cube. On a amené les 2 volumes à 60 centimètres cubes. On a comparé les deux solutions dans deux tubes de même diamètre et on a constaté que la première solution était beaucoup plus colorée que la seconde. Or, la solution alcoolique primitive contenant au maximum par c. c. 0 gr. 000064 d'iode à l'état d'acide iodhydrique, la quantité maximum d'iode libre fixée par l'amidon aurait été d'après Mylius de $0 \text{ gr. } 000064 \times 4 = 0 \text{ gr. } 000256$. La première solution amidonnée aurait dû, par conséquent, être bien moins colorée que la se-

conde qui pour le même volume contient 0 gr. 0004 d'iode libre.

En résumé, il est possible que la présence de l'acide iodhydrique ou d'un iodure favorise le développement de la coloration bleue. Il résulte des expériences de Mylius que dans certaines circonstances l'amidon fixe pour 4 atomes d'iode une molécule d'acide iodhydrique ou d'un iodure, mais il est inexact que l'amidon ne puisse fixer l'iode qu'à la condition de prendre l'acide iodhydrique ou un iodure dans la proportion indiquée par Mylius.

VI

RECHERCHES RELATIVES AU COMPOSÉ SE FORMANT EN PRÉSENCE D'UN EXCÈS D'AMIDON

Pour étudier la fixation de l'iode par l'amidon, nous avons d'abord opéré de la manière suivante. A un volume déterminé d'eau amidonnée, nous ajouterons un volume déterminé d'une solution concentrée de chlorure d'ammonium ou de chlorure de sodium et un volume exactement mesuré d'une solution d'iode contenant par centimètre cube soit 0 gr. 0001, soit 0 gr. 0002. Nous agitons et nous jetons sur un double filtre. Nous recueillons le liquide filtré. Si l'iode a été ajouté en quantité assez faible, on constate par l'addition de quelques gouttes de la solution d'iode que le liquide filtré contient de l'amidon. On augmente peu à peu la proportion de la solution d'iode ajoutée ; il arrive un moment où le liquide filtré ne contient plus d'amidon. Pour simplifier le langage, nous appelons limite inférieure la quantité d'iode pour laquelle ce résul-

tat est obtenu. Si on fait croître alors peu à peu la quantité d'iode ajoutée, le liquide filtré ne contient pas immédiatement de l'iode libre ; et il existe toujours une notable différence entre la limite inférieure et la limite supérieure, c'est à-dire la quantité d'iode pour laquelle l'iode libre commence à paraître dans le liquide filtré. Si on opère sur des quantités différentes de la même eau amidonnée, les autres circonstances de l'expérience restant les mêmes, on constate que la limite inférieure est toujours sensiblement proportionnelle à la quantité d'eau amidonnée employée. Voici à titre d'exemple les résultats d'une des nombreuses expériences que j'ai faites à ce sujet.

Dans chaque cas, le volume total a été amené à 100, et on a ajouté à l'eau amidonnée 40 c. c. d'une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque. On trouve :

pour 10 c. c. d'eau amidonnée, limite inférieure entre 3,5 et 4			
— 20 c. c.	—	—	7,5 et 8
— 30 c. c.	—	—	11 et 12
— 40 c. c.	—	—	15 et 16

Nous avons été ainsi conduit à penser que l'iode pouvait former en présence d'un excès d'amidon un composé différent de celui qui se forme en présence d'un excès d'iode.

Pour déterminer la composition de cette nouvelle combinaison, nous avons opéré de la manière suivante. A 300 ou 400 c. c. d'eau amidonnée on ajoute un volume exactement connu d'une solution titrée d'iode dans l'iodure de potassium assez faible pour qu'il reste dans la solution un excès d'amidon. Nous précipitons le composé obtenu par une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque. Quand la précipité s'est bien rassemblé, ce qui a lieu au

bout de quelques heures, on décante le liquide surnageant, on s'assure qu'il contient de l'amidon, et on lave par décantation avec une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque, jusqu'à ce que tout l'amidon resté libre ait été enlevé. Quand ce résultat a été obtenu on dessèche le précipité, on le mélange à de l'oxyde de cuivre, et on le soumet à la combustion comme dans une analyse organique. Les gaz résultant de la combustion passent dans un tube à boule de Will.

Ce tube contient une dissolution de chlorure de baryum additionnée d'ammoniaque. L'acide carbonique résultant de la combustion donne un précipité de carbonate de baryte que l'on recueille et que l'on pèse après dessiccation. On déduit de son poids le poids de l'amidon contenu dans la combinaison. Comme d'autre part, on connaît le poids de l'iode libre qui a été ajouté, on peut calculer la composition centésimale du composé qui s'est formé en présence d'un excès d'amidon. Nous avons fait ainsi cinq expériences qui ont donné les résultats suivants pour la teneur centésimale en iode :

8,63—8,57—8,75—9,03—9,12 dont la moyenne est 8,80

Poids d'iode ajouté	Poids de carbonate de baryte	Poids d'amidon correspondant	Teneur en iode
0 gr. 030	2 gr. 282	0 gr. 3126	8,75
0 gr. 030	2 gr. 316	0 gr. 3173	8,63
0 gr. 040	2 gr. 938	0 gr. 4025	9,03
0 gr. 020	1 gr. 556	0 gr. 2132	8,57
0 gr. 020	1 gr. 454	0 gr. 1992	9,12

Or, si on calcule la teneur pour la formule $(C^6H^{10}O^8)I$ on trouve 8,92 0/0 d'iode. Il résulte donc de ces expériences qu'en présence d'un excès d'amidon il se forme

un composé pouvant être représenté par la formule $(C^6H^{10}O^5)^8I$ ou $(C^6H^{10}O^5)^{16}I^2$.

VII

RECHERCHES SUR LA FIXATION DE L'IODE PAR L'AMIDON EN PRÉSENCE D'UN EXCÈS D'IODE

Nous avons ensuite étudié la fixation de l'iode par l'amidon en employant la méthode que nous allons exposer.

Dans un flacon pouvant être bouché à l'émeri nous versons des volumes déterminés d'eau amidonnée, d'une solution titrée d'iode et d'une solution concentrée de chlorure de sodium. Nous agitons fortement à plusieurs reprises et nous laissons reposer pendant environ 12 heures. Au bout de ce temps le précipité s'est rassemblé au fond du flacon. On décante un volume exactement connu du liquide surnageant, on ajoute un excès d'une dissolution titrée d'hyposulfite de soude, quelques c. c. d'eau amidonnée et enfin une solution d'iode titrée jusqu'à ce que l'on ait obtenu la teinte bleue. On opère de même dans le flacon contenant le précipité ainsi que le liquide qui n'a pas été décanté, sauf que l'on n'ajoute pas d'eau amidonnée. On ne doit pas ici chercher à obtenir la teinte bleue. La présence d'un petit excès d'iode est très nettement signalée par une coloration violacée. Il est clair que ces deux expériences permettront de calculer la quantité d'iode fixée par l'amidon.

Supposons que l'on ait décanté comme on le fait

autant que possible un volume égal à la moitié du volume total du mélange. On traite le liquide décanté, et le volume restant dans le flacon par un même volume de la dissolution d'hyposulfite de soude de manière à ce que celle-ci soit en excès. Soient a et b les nombres de centimètres cubes de la solution titrée d'iode qu'il a fallu ajouter pour amener la coloration bleue dans les deux cas : soit p le poids d'iode contenu dans 1 c. c. de la solution d'iode employée, il est clair que le poids de l'iode fixé par l'amidon est $(a-b) p$.

Supposons que l'on n'ait pas décanté un volume égal à la moitié du volume total du mélange : soient v le volume décanté, v' le volume restant dans le flacon. On ajoute n c. c. de la solution d'hyposulfite de soude au liquide décanté et au liquide resté dans le flacon, de telle sorte que dans les deux cas l'hyposulfite de soude soit en excès. Soit A le nombre de centimètres cubes de la solution titrée d'iode nécessaires pour saturer n c. c. de la solution d'hyposulfite; a et b , les nombres de c. c. de la solution titrée d'iode qu'il a fallu ajouter au liquide décanté et au liquide restant pour amener la coloration bleue. La quantité d'iode libre qui se trouve dans le volume v décanté est égale à : $(A-a) p$. Le volume v' du résidu contient donc une quantité d'iode libre égale à $(A-a) p \cdot \frac{v'}{v}$. La quantité d'iode fixée sur l'amidon est donc : $(A-(A-a) \cdot \frac{v'}{v} - b) p$.

Voici à titre d'exemple les résultats numériques de deux expériences correspondant à ces deux manières de procéder.

La solution d'iode employée, était comme dans toutes les expériences de ce genre, une solution d'iode dans l'iodure de potassium et contenait 2 gr. par litre.

I

Le volume total du mélange était de 200 c. c. On a décanté exactement 100 c. c. auxquels on a ajouté 20 c. c. de la solution d'hyposulfite de soude, et quelques c. c. d'eau amidonnée. Il a fallu pour arriver à la coloration bleue 13 c. c. 7 de la solution titrée d'iode. On a ajouté au liquide restant dans le flacon 20 c. c. de la même solution d'hyposulfite de soude que plus haut, il a fallu 6 c. c. 4 pour obtenir la coloration bleue. La quantité d'iode fixée par l'amidon était de (13, 7-6,4) 2 mg = 14 mg 6.

2

Le volume total du mélange était de 170 c. c. Pour arriver au bleu avec 10 c. c. de la solution d'hyposulfite de soude employée, il fallait 18,7 de la solution titrée d'iode à 2 c. c. par litre. On a décanté 80 c. c. et ajouté 10 c. c. de la solution d'hyposulfite de soude. Il a fallu 13 c. c. 3 de la solution d'iode. Les 80 c. c. décantés contenaient donc un poids d'iode égal à :

$$(18,7 - 13,3) \times 2 \text{ mg} = 5,4 \times 2 \text{ mg} = 10 \text{ mg } 8$$

Par suite le liquide resté dans le flacon contenait un poids d'iode non fixé égal à $10,8 \times 90/80 = 12 \text{ mg } 14$. On a ajouté à ce résidu 10 c. c. de la solution d'hyposulfite. Il a fallu 4 c. c. 7 de la solution d'iode. La quantité d'iode fixée par l'amidon était :

$$18,7 \times 2 \text{ mg} - 12 \text{ mg } 14 = 9 \text{ mg } 4 = 37 \text{ mg } 4 - 12 \text{ mg } 14 = 9 \text{ mg } 4 = 37 \text{ mg } 4 - 21,54 = 15 \text{ mg } 86$$

Pour déterminer la quantité d'amidon contenue dans l'eau employée, on fait évaporer un volume exactement connu de cette eau, en général 250 c. c., d'abord dans une capsule en porcelaine au bain-marie, puis dans un verre de montre pouvant être recouvert d'un second verre. Les deux verres de montre sont réunis par une bride en laiton et le système a été taré. Quand tout le liquide a disparu on porte à l'étuve de Wiesnegg où on maintient le verre de montre de 110 à 120 jusqu'à ce que son poids ne change plus. On a ainsi le poids de l'amidon contenu dans l'eau évaporée.

Toutes les expériences dont nous parlerons ci-après ont été faites à la température du laboratoire, c'est-à-dire entre 17 et 23 environ. La température n'a paru d'ailleurs exercer dans ces limites aucune influence sur les phénomènes étudiés.

A

RECHERCHES SUR LA FIXATION DE L'IODE PAR L'AMIDON EN PRÉSENCE D'UN TRÈS GRAND EXCÈS D'IODE

Nous nous sommes proposés de rechercher quelle était la proportion maximum d'iode libre que peut fixer l'amidon de blé contenu dans l'eau amidonnée préparée comme il a été dit. Nous avons employé dans ce but la méthode que nous venons de décrire.

Dans toutes ces expériences le mélange avait un volume total de 200 c. c., et contenait 50 c. c. d'une solution saturée de chlorure de sodium.

Voici le tableau des résultats obtenus :

Poids d'amidon traité gr	Poids d'iode ajouté gr	Poids d'iode fixé gr	Teneur centésimale en iode
0.0928	0.100	0.0227	19.6 0/0
0.106	0.100	0.0264	19.9 0/0
0.0712	0.100	0.0174	19.6 0/0
0.068	0.100	0.0166	19.6 0/0
0.070	0.200	0.0170	19.5 0/0
0.076	0.200	0.0188	19.8 0/0

On voit que la quantité d'iode ajoutée variant de 0 gr 100 à 0 gr 250 la teneur centésimale en iode du produit obtenu a varié de 19.5 à 19.9 0/0. Les différences observées proviennent des erreurs d'expériences car la teneur la plus forte correspond précisément à une des plus petites quantités d'iode employées.

La moyenne des résultats est 19.66 0/0.

Or si on calcule la teneur centésimale en iode correspondant à la formule $(C^6 H^{10} O^5)^{16} I^5$ on trouve 19.67 0/0. Il résulte donc de ces expériences que cette teneur représente la proportion maximum d'iode que peut fixer l'amidon de blé, à l'état d'iode actif et que le composé obtenu dans ces conditions peut être représenté par la formule $(C^6 H^{10} O^5)^{16} I^5$.

B

INFLUENCE DE LA QUANTITÉ D'IODE AJOUTÉE
SUR LA QUANTITÉ D'IODE FIXÉE L'IODE
ÉTANT EN EXCÈS, MAIS EN QUANTITÉ IN-
SUFFISANTE POUR PRODUIRE LE COMPOSÉ
 $(C^6 H^{10} O^5)^{16} I^5$.

Dans toutes ces expériences le mélange avait un volume

total de 200 cc. et contenait 50 cc. de la solution saturée de chlorure de sodium.

Nous avons constaté que d'une manière générale pour un même poids d'amidon la quantité d'iode fixée augmente en même temps que la quantité d'iode ajoutée. Pour une même augmentation dans la quantité d'iode ajoutée, l'augmentation de la quantité d'iode fixée devient de plus en plus faible au fur et à mesure que la teneur centésimale en iode du produit obtenu va en croissant. Lorsque cette teneur n'est pas inférieure à 13 0/0 et ne dépasse pas 17.5 0/0 environ la quantité d'iode fixée est sensiblement proportionnelle à la racine cubique de la quantité d'iode ajoutée. Au-dessous de la teneur 13 0/0 la quantité d'iode fixé croît plus rapidement. Elle croît au contraire moins rapidement au-dessus de la teneur 17.5 0/0

Voici les résultats de quelques-unes des séries d'expérience que nous avons faites à ce sujet :

Poids d'amidon traité 9 gr. 106

Poids d'iode ajouté	Poids d'iode fixé	Teneur centés. en iode	Poids d'iode fixé calculé en partant du N° 4
1 16 mg	12 mg 8	10.77 0/0	13.94
2 20 mg	14 mg 4	12.03 0/0	15.12
3 24 mg	15 mg 6	12.82 0/0	15.98
4 28 mg	17 mg 0	13.82 0/0	
5 32 mg	17 mg 6	14.23 0/0	17.68
6 36 mg	18 mg 4	17.79 0/0	18.2

Poids d'amidon traité 0 gr. 052

Poids d'iode ajouté	Poids d'iode fixé	Teneur centés. en iode	Poids d'iode fixé calculé en partant du N° 1
1 12 mg	8 mg 5	14.04 0/0	
2 18 mg	9 mg 8	15.85 0/0	9.69
3 24 mg	10 mg 7	17.06 0/0	10.71
4 30 mg	11 mg 1	17.59 0/0	11.56
5 35 mg	11 mg 5	18.11 0/0	12.24

Poids d'amidon traité 0 gr. 046

Poids d'iode ajoute	Poids d'iode fixé	Teneur centés. en iode	Poids d'iode fixé calculé en partant du N° 2
1 8 mg	6 mg 3	12.04 0/0	6 mg 73
2 12 mg	7 mg 7	14.33 0/0	
3 16 mg	8 mg 4	15.44 0/0	8 mg 39
4 20 mg	9 mg 1	16.51 0/0	9 mg 16
5 24 mg	9 mg 6	17.26 0/0	9 mg 70
6 32 mg	10 mg 1	18.00 0/0	10 mg 6
7 40 mg	10 mg 5	18.58 0/0	11 mg 5
8 48 mg	10 mg 7	18.87 0/0	12 mg 2

Nous avons déjà constaté lorsque nous avons obtenu ce résultat que la variation de volume du mélange total peut dans certains cas influencer sur la quantité d'iode fixée. Il y avait donc intérêt à rechercher si le fait que nous venons d'établir subsiste quand le volume du mélange est différent de 200 c. Pour cela nous avons fait deux séries d'expériences, l'une dans laquelle le volume total du mélange était de 170 cc., l'autre dans laquelle le volume total était de 300 c. c. Il résulte de ces expériences que le fait subsiste mais entre des limites plus étroites quand le volume total est de 300 c. c., dans des limites plus éloignées quand il est de 170 c. c.

Volume total du mélanges 300 c. c.

Pois d'amidon traité 0 gr. 064

Poids d'iode ajouté	Poids d'iode fixé	Teneur centés. en iode	Poids d'iode calculé en partant d' N° 3 du N° 2	
1 0.016	0.0098	13,2 %	0.0092	
2 0.024	0.0110	14,6 %	0.0106	
3 0.032	0.0116	15,3 %		0.0120
4 0.040	0.0126	16,4 %	0.0123	0.0131
5 0.048	0.0132	17,2 %	0.01318	0.0138

Volume total du mélange : 178 c. c.

Poids d'amidon traité : 0,0792

Poids d'iode ajouté	Poids d'iode fixé	Teneur centésimale en iode	Poids d'iode calculé en partant du n° 1
1 0,020	0,0142	15,2 0/0	
2 0.030	0,0162	16,9 0/0	0,01618
3 0,040	0,0176	18,1 0/0	0,0178

C

INFLUENCE DE LA VARIATION DU VOLUME TOTAL DU MÉLANGE SUR LA QUANTITÉ D'IODE FIXÉE

Nous nous sommes proposés de rechercher si la quantité d'iode fixée par un même poids d'amidon ne dépendrait pas dans certaines conditions du volume total du mélange. Nous avons constaté que, d'une manière générale si le volume total du mélange va en augmentant, le poids d'iode fixé par un même poids d'amidon va en diminuant. Pour une même variation de volume la variation de la teneur en iode du produit obtenu augmente en même

temps que cette teneur. Enfin lorsque l'on emploie une quantité d'iode notablement supérieure à celle qui est nécessaire pour obtenir le composé $(C^6H^{10}O^5)^{16}I^6$, la variation de volume n'influe plus sur la quantité d'iode fixée.

Dans toutes les expériences dont nous donnons ci-dessous les résultats le mélange contenait 50 c. c. de la solution saturée de chlorure de sodium,

Poids d'amidon traité : 0 gr. 074.

Volume total	Poids d'iode ajouté	Poids d'iode fixé	Teneur centésimale en iode
160 c. c.	20 mg	12.8	14.7 0/0
300 c. c.	20 mg	12.4	14.3 0/0
170 c. c.	40 mg	15.8	17.5 0/0
300 c. c.	40 mg	14.8	16.6 0/0
160 c. c.	100 mg	18.1	19.6 0/0
300 c. c.	100 mg	16.4	18.1 0/0

Poids d'amidon traité : 0,075

Iode ajouté : 0 gr. 040

Volume total	Iode fixé	Teneur centésimale en iode
170 c. c.	15.8	17.4 0/0
200 c. c.	14.8	16.4 0/0
250 c. c.	14.2	15.9 0/0
300 c. c.	14.00	15.7 0/0

Poids d'amidon traité : 00992

Iode ajouté : 0 gr. 050

Volume total	Iode fixé	Teneur centésimale en iode
165 c. c.	21.2	17.6 0/0
200 c. c.	19.6	16.4 0/0
250 c. c.	19.2	16.2 0/0
300 c. c.	19.0	16.0 0/0

Poids d'amidon traité : 0,070

Iode ajouté : 0 gr. 020

Volume total	Iode fixé	Teneur centésimale en iode
160 c. c.	12.8	15.4 0/0
300 c. c.	11.8	14.4 0/0

Poids d'amidon traité ; 0,089

Volume total	Poids d'iode ajouté	Poids d'iode fixé	Teneur centésimale
200 c. c.	0 gr. 150	0 0216	19 5 0/0
300 c. c.	0 gr. 150	0.0216	19.5 0/0

D

INFLUENCE DU CHLORURE DE SODIUM

On pouvait se demander si la diminution subie par la quantité d'iode fixée, lorsque le volume augmente, n'était pas due, au moins en partie, à ce que la proportion de chlorure de sodium qui se trouve dans le mélange devient plus faible. Pour résoudre cette question on a fait de nouvelles expériences dans lesquelles la quantité de chlorure de sodium ajoutée était augmentée dans la même proportion que le volume, de telle sorte que la concentration restât la même. On a constaté, que dans ces conditions la diminution subie par la quantité d'iode fixée ne changeait pas. C'est ce que montrent les résultats ci-dessous :

I

Poids d'iode ajouté : 0 gr. 040

Volume du mélange	Volume de la solution de chlorure de sodium	Poids d'iode fixé
170 c. c.	50 c. c.	0.015 mg. 4
300 c. c.	50 c. c.	0.013 mg
300 c. c.	88 c. c.	0.013 mg. 4

II

Poids d'iode ajouté : 0 gr. 050

Volume du mélange	Volume de la solution de chlorure de sodium	Poids d'iode fixé
160 c. c.	50 c. c.	0.016 mg. 4
300 c. c.	50 c. c.	0 014 mg. 8
300 c. c.	93 c. c.	0.014 mg. 8

VIII

DISSOCIATION SUBIE SOUS L'INFLUENCE DES LAVAGES PAR LE COMPOSÉ FORMÉ EN PRÉSENCE D'UN GRAND EXCÈS D'IODE

Les résultats que nous avons obtenus en étudiant la fixation de l'iode par l'amidon, soit en faisant varier la quantité d'iode ajoutée, soit en faisant varier le volume total du mélange, nous avaient donné à penser que les corps étudiés devaient être éminemment dissociables par les lavages. Nous avons voulu voir dans quelle proportion cette dissociation s'exerçait, et si elle pouvait rendre compte des divergences observées chez les auteurs qui ont cherché à déterminer la composition des corps obtenus en présence d'un grand excès d'iode.

Nous avons dans ce but opéré de la manière suivante.

On place dans plusieurs flacons pouvant être bouchés à l'émeri 200 c. c. de la même eau amidonnée, 50 c. c. d'une solution d'iode contenant 0 gr. 005 par c. c., et 50 c. c. d'une solution concentrée, soit de sulfate de soude, soit de chlorure de sodium. Pour effectuer un

lavage, on décantait 100 c. c. exactement mesurés du liquide surnageant, et on remplaçait par 100 c. c. d'eau distillée, additionnée de solution saline, en quantité telle que le mélange contint toujours la même proportion du sel précipitant. Après avoir fait subir à ces divers flacons sauf un, des lavages en nombre différent, on titrait l'iode fixé par la méthode connue.

Voici les nombres correspondants à deux des nombreuses séries d'expériences que nous avons faites à ce sujet :

EXPÉRIENCE N° 1	1 échantillon	non lavé	iode fixé	49 mg 2
	2 —	3 lavages	—	44 mg 5
	3 —	6 lavages	—	32 mg 5
	4 —	11 lavages	—	28 mg 9
	5 —	14 lavages	—	25 mg 5
EXPÉRIENCE N° 2	1 échantillon	non lavé	iode fixé	39 mg 2
	2 —	3 lavages	—	36 mg 2
	3 —	6 lavages	—	39 mg 8
	4 —	12 lavages	—	24 mg 8
	5 —	lavé jusqu'à ce que liquide surnageant ne se colorât plus par l'eau amidonnée		19 mg 2

Dans une autre série d'expériences, le volume total du mélange étant 200 c. c. ; le volume d'eau amidonnée traité 100 c. c. et la quantité d'iode ajouté 150^{mg}, nous avons opéré de la manière suivante : Nous comparions seulement la quantité d'iode fixée par l'échantillon non lavé, et la quantité d'iode retenu par un échantillon lavé, jusqu'à ce que le liquide surnageant ne fût plus coloré par l'eau amidonnée.

Voici le résultat de deux de ces expériences :

1	Echantillon non lavé	iode fixé	37 mg	3
	Echantillon lavé	—	25 mg	6
2	Echantillon non lavé	iode fixé	33 mg	5
	Echantillon lavé	—	20 mg	8

On voit que la dissociation est plus faible que dans le cas précédent ; ce qui pourrait provenir de ce que le volume total du mélange est moins considérable. Dans tous les cas, ces expériences montrent bien quel rôle doivent jouer les lavages nécessaires à la purification du composé obtenu en présence d'un excès d'iode. On s'explique ainsi les divergences que signale Mylius entre ses propres résultats. Si même ces divergences ne sont pas plus considérables, cela tient, sans doute, à ce que Mylius n'obtenait pas le composé le plus riche en iode.

IX

DISSOCIATION SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR DU COMPOSÉ OBTENU EN PRÉSENCE D'UN EXCÈS D'AMIDON

Comme on l'a vu dans la partie de notre travail, où nous avons rendu compte des recherches effectuées par nos devanciers, le phénomène si curieux présenté par l'iode d'amidon, sous l'action de la chaleur, a reçu des explications bien différentes. La plus probante paraissait être une dissociation du composé ; mais cette dissociation n'avait jamais été mise en évidence. Nous arrivons très facilement à ce résultat de la manière suivante : Nous traitons de l'eau amidonnée par l'iode en proportion telle

que l'amidon soit en excès. Nous précipitons par une solution saline neutre, et nous lavons pour nous débarrasser de l'excès d'amidon. Nous introduisons une petite quantité de ce précipité dans un large tube à essai, et nous chauffons avec précaution. Bientôt la coloration disparaît, si du moins le précipité est délayé dans une quantité d'eau assez grande, elle est remplacée par la coloration jaune de l'iode mis en liberté. Si on laisse refroidir, la coloration bleue reparaît pour céder de nouveau la place à la coloration jaune sous l'action de la chaleur. On conçoit que cette séparation de l'iode à l'état d'iode, ne pouvait être observée par nos devanciers parce qu'ils opéraient sur une quantité de ce corps beaucoup trop faible pour donner naissance à une coloration sensible.

AMIDON DE RIZ

L'amidon de riz a été purifié comme l'amidon de blé ; l'eau amidonnée a été obtenue de la même manière. La fixation de l'iode par cet amidon n'a été étudié que dans le cas où l'iode était en excès. On a employé dans ce but le procédé déjà décrit à propos de l'amidon de blé.

I

FIXATION DE L'IODE PAR L'AMIDON DE RIZ EN PRÉSENCE D'UN TRÈS GRAND EXCÈS D'IODE

Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus dans ces conditions.

Poids d'amidon traité	Poids d'iode ajouté	Poids d'iode fixé	Teneur centésimale en iode
0.096	0.200	0.0236	19.8 0/0
0.050	0.200	0.0121	19.5 0/0
0.058	0.200	0.0142	19.6 0/0
0.085	0.200	0.0204	19.3 0/0
0.045	0.100	0.0112	19.6 0/0
0.049	0.100	0.0117	19.4 0/0

La moyenne de ces résultats est 19,55.

Il en résulte qu'en présence d'un très grand excès d'iode, l'amidon de riz donne le même composé que l'amidon de blé.

II

FIXATION DE L'IODE PAR L'AMIDON DE RIZ L'IODE ETANT EN EXCÈS, MAIS EN QUANTITÉ INSUFFISANTE POUR DONNER LE COMPOSÉ $(C^6H^{10}O^5)^{16}I^5$

Nous avons constaté que dans ces conditions l'amidon de riz se comportait comme l'amidon de blé. C'est ce qui ressort des expériences ci-dessous.

Poids d'amidon traité 0,068

Volume total du mélange 200 c. c.

Poids d'iode ajouté	Poids d'iode fixé	Teneur centésimale	Calculé en partant du N° 1
1 0.016	0.0118	13.71 0/0	
2 0.024	0.0124	15.42 0/0	0.0123
3 0.032	0.0138	16.87 0/0	0,0136
4 0.040	0.0146	17.18 0/0	0.01458
5 0.048	0.0150	18.07 0/0	0.0155
6 0.064	0.0152	18.2 0/0	0 01706

AMIDON DE POMMES DE TERRE

Cet amidon a été purifié comme les amidons de blé et de riz. L'eau amidonnée a été obtenue de la même manière. Il est à remarquer que tandis qu'avec les amidons de blé et de riz, l'eau amidonnée est toujours plus ou moins trouble ; avec l'amidon de pomme de terre l'eau amidonnée est toujours d'une limpidité parfaite.

Avec cet amidon nous avons étudié d'abord la fixation de l'iode dans le cas où l'iode est en grand excès. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Volume total du mélange 200 c. c.

Poids d'amidon traité	Poids d'iode ajouté	Poids d'iode fixé	Teneur centésimale
1 0.0575	0.150	0.813	18.4 0/0
2 0.0575	0.100	0.0143	17.7 0/0
3 0.0780	0.150	0.0174	18.2 0/0
4 0.0826	0.150	0.0186	18.3 0/0
5 0.165	0.150	0.0376	18.5 0/0
6 0.096	0.200	0.0278	18.5 0/0
7 0.096	0.150	0.0216	18.3 0/0
8 0.096	0.100	0.0212	18 0/0
9 0.140	0.200	0.0326	18.8 0/0
10 0.188	0.150	0.025	18.7 0/0

On voit qu'une quantité d'iode égale à 100 m. c. est insuffisante dans les conditions de l'expérience pour donner avec l'amidon de pomme de terre le composé le plus iodé. Avec 200 mg. et 150 mgr. les résultats obtenus ne présentent pas de différence supérieure aux erreurs d'expérience. La moyenne de ces résultats donne une teneur centésimale de 18,4 0/0.

INFLUENCE DE LA QUANTITÉ D'IODE AJOUTÉE SUR LA QUANTITÉ D'IODE FIXÉE

Après avoir déterminé la quantité d'iode prise par l'amidon de pomme de terre en présence d'un très grand excès, nous avons étudié la fixation de l'iode en faisant varier la quantité du corps ajouté comme nous l'avions déjà fait pour les amidons de blé et de riz. Nous avons opéré exactement de la même manière et nous nous contenterons de donner les résultats de deux des séries d'expériences faites à ce sujet,

I

Volume total du mélange 200 c. c.

Poids d'amidon contenu dans 100 c. c. 0 gr. 100

Iode ajouté	Iode fixé	Teneur centésimale
125mg	20mg9	17.2 0/0
75mg	20mg0	16.6 0/0
25mg	17mg9	15.0 0/0

II

Volume total du mélange 200 c. c.

Poids d'amidon contenu dans 100 c. c. 0 gr 136

Iode ajouté	Iode fixé	Teneur centésimale
100mg	28mg9	17.5 0/0
75mg	27mg9	17.0 0/0
50mg	26mg	16.0 0/0

DÉTERMINATION DE LA QUANTITÉ MINIMUM D'IODE NÉCESSAIRE POUR FIXER UN POIDS DONNÉ D'AMIDON DE POMME DE TERRE

Nous avons ensuite cherché quelle était la quantité d'iode nécessaire pour prendre tout l'amidon de pomme de terre contenu dans une solution donnée. Nous avons dans ce but repris la méthode que nous avons employée dans notre étude sur l'amidon de blé pour la détermination de ce que nous avons appelé la limite inférieure. Seulement dans le cas actuel nous opérions sur des solutions dont la teneur en amidon était connue. Nous allons donner à titre d'exemple les nombres relatifs à l'une de ces séries d'expériences.

Poids d'amidon contenu dans 100 c. c. 0 gr. 081

Volume d'eau amidonnée traité	Volume total du mélange	Limite comprise entre
20 c. c.	50 c. c.	2mg6 et 2mg7
30 c. c.	75 c. c.	3mg9 et 4mg0
40 c. c.	100 c. c.	5mg2 et 5mg3

100 gr. d'amidon seraient donc fixées par une quantité d'iode comprise entre 15,8 et 16,4 d'après le premier essai ; 15,9 et 16,4 d'après le deuxième ; 15,8 et 16,1 d'après le troisième ; les nombres donnent comme moyenne de 15,8 à 16,3. On peut donc prendre pour la quantité d'iode fixant 100 gr. d'amidon la moyenne entre 15,8 et 16,3 c'est-à-dire 16,0, ce qui donne pour la teneur centésimale en iode du composé formé, 13,7 0/0. Une série d'expériences concordantes nous a donné comme moyenne 13,6 0/0.

Si en partant de cette teneur et de la teneur 18,4 trouvée comme maximum, on calcule la quantité d'iode correspondant dans les deux cas à 100 gr. d'amidon, on trouve 15,7 et 22,8, nombres dont le rapport est très rapproché du rapport $3/2$.

DISSOCIATION SUR L'ACTION DE LA CHALEUR

Nous avons constaté que l'iodure d'amidon de pomme de terre formé en présence d'un excès d'amidon se comporte sous l'action de la chaleur comme l'iodure d'amidon de blé. La coloration jaune de l'iode mis en liberté apparaît d'une manière très nette.



CONCLUSIONS

A. — RELATIVES A L'AMIDON DE BLÉ

1. L'eau amidonnée mise en présence d'une solution d'iode dans le chloroforme ne se comporte pas comme un simple dissolvant.

2. Contrairement à l'assertion de Mylius l'amidon dissout dans l'eau peut fixer l'iode sans prendre nécessairement pour 4 atomes d'iode une molécule d'acide iodhydrique ou d'un iodure.

3. Contrairement à l'opinion généralement admise l'iode et l'amidon, dans des conditions déterminées, s'unissent en proportions constantes. Ces conditions sont réalisées d'une part en présence d'un excès d'amidon, d'autre part en présence d'un très grand excès d'iode. Les rapports suivant lesquels s'unissent dans ces deux cas l'iode et l'amidon peuvent être représentés par les formules $(C^6 H^{10} O^5)^{16} I^2$ et $(C^6 H^{10} O^5)^{16} I^3$ en ne tenant compte que de l'iode qui avant la fixation était à l'état d'iode libre.

4 Si l'on ajoute à de l'Amidon dissout dans l'eau de l'iode en excès, mais en quantité insuffisante pour donner naissance au produit $(C^6 H^{10} O^6)^{16} I^8$, la quantité d'iode fixée croît d'une manière générale en même temps que la quantité d'iode ajoutée. Pour une même augmentation dans la quantité d'iode ajoutée, l'augmentation dans la quantité d'iode fixée devient de plus en plus faible au fur et à mesure que s'accroît la teneur centésimale en iode du produit obtenu.

Entre certaines limites la quantité d'iode fixée est proportionnelle à la racine cubique de la quantité d'iode ajoutée.

5. Si le volume total du mélange va en augmentant, les autres circonstances de l'expérience restant les mêmes, la quantité d'iode fixée va en diminuant, à moins que l'on ait employé une quantité d'iode notablement supérieure à celle qui est nécessaire pour obtenir le composé $(C^6 H^{10} O^6)^{16} I^8$ auquel cas on continue à obtenir ce composé. Pour une même variation de volume la variation subie par la teneur centésimale en iode du produit obtenu va en augmentant en même temps que la teneur elle-même. La variation dans la quantité d'iode fixée est indépendante de la quantité de chlorure de sodium précipitant contenue dans le mélange, le volume du mélange ne dépassant pas 300 c. c. et contenant au moins 50 c. c. de la solution saturée de chlorure de sodium.

6. Le produit obtenu en présence d'un très grand excès d'iode est très facilement dissociable par les lavages. Il a

perdu dans nos expériences jusqu'à la moitié de l'iode primitivement fixé.

7. Sous l'action de la chaleur vers 100° , le composé obtenu en présence d'un excès d'amidon se dissocie, et l'iode se sépare à l'état d'iode libre.

B. — AMIDON DE RIZ

1. En présence d'un grand excès d'iode, l'amidon de riz donne le même composé que l'amidon de blé.

2. En présence d'un excès d'iode insuffisant pour donner naissance au composé $(C^6H^{10}O^5)^{16}I^5$, l'amidon de riz se comporte comme l'amidon de blé.

C. — AMIDON DE POMMES DE TERRE

1. En présence d'un grand excès d'iode, l'amidon de pommes de terre fixe une proportion d'iode inférieure à celle que fixent les amidons de blé et de riz et qui correspond à une teneur centésimale de 18,4 0/0.

2. Pour l'amidon de pommes de terre, comme pour l'amidon de blé, si l'on traite l'amidon par l'iode en excès, la quantité d'iode fixée va en diminuant en même temps que la quantité d'iode ajoutée, les autres circonstances du phénomène restant les mêmes.

3. La quantité d'iode minimum nécessaire pour faire passer 100 p. d'amidon à l'état d'iodure est peu éloignée de 15 p 7; ce qui correspond à une teneur centésimale de 13,6 0/0. Le rapport entre les quantités d'iode maximum et minimum fixées par l'amidon de pommes de terre est donc sensiblement égal à $3/2$.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Il nous paraît résulter de nos recherches que la fixation de l'iode par les amidons de riz, de blé et de pomme de terre, ne saurait être assimilée à une simple dissolution. En premier lieu, cette manière de voir serait en opposition avec les faits que nous avons constatés relativement au partage de l'iode entre l'eau amidonnée et le chloroforme. De plus, dans le cas où l'on précipite la substance bleue, le phénomène étudié consisterait encore dans le partage d'un corps entre deux dissolvants non miscibles, l'amidon d'une part, et la solution d'iodure de potassium de l'autre ; là aussi, il devrait y avoir un coefficient de partage constant, ce qui n'a pas lieu. Si l'on suppose que la loi invoquée ne soit plus exacte pour les corps étudiés, il est en tout cas difficile de se rendre compte, dans l'hypothèse d'une dissolution, des deux variations brusques présentées par le phénomène pour les amidons de blé et de riz, quand on fait croître progressivement la quantité d'iode ajoutée à un poids donné d'amidon. Enfin, il est un fait qu'il serait très difficile de s'expliquer dans l'hypothèse d'une simple dissolution : C'est celui qui se produit quand on traite l'eau amidonnée par une quantité d'iode

suffisamment faible. On trouverait, en effet, que c'est celui des deux corps qui a le pouvoir dissolvant le moins considérable, c'est-à-dire l'amidon qui s'empare de la totalité de l'iode. De plus, on concevrait difficilement que l'iode se dissolve dans une portion déterminée seulement de l'amidon, et qu'à un poids donné d'iode corresponde un poids d'amidon toujours le même, quelle que soit la quantité d'amidon en excès.

D'autre part, il n'est guère possible d'admettre que les corps résultant de l'union de l'iode et de l'amidon constituent des combinaisons définies au sens rigoureux du mot. Le fait que nous avons mis en lumière et qui est la base de notre étude, à savoir que l'iode fixé conserve la propriété de réagir sur l'hyposulfite de soude, suffit pour rendre cette manière de voir difficilement admissible. Il nous paraît que dans l'état actuel de nos connaissances, nous devons considérer les corps dont il s'agit comme résultant d'agrégaions moléculaires, c'est-à-dire comme appartenant à cette catégorie de corps encore peu connus que plusieurs savants et en particulier Lothar Meyer (*Nouvelles théories de la Chimie moderne*, t. 2, p. 4), considèrent comme intermédiaires entre les simples dissolutions et les combinaisons chimiques proprement dites.

Vu :

Le président de la thèse.
CAZENEUVE.

Le Doyen,

LORTET.

Permis d'imprimer

Le Recteur,
J. COMPAYRÉ.

Lyon, le 9 juillet 1896.